

# CB WPU 导电复合材料在有机蒸汽中的 气敏响应特性初探<sup>\*</sup>

赵 斌, 符若文, 章明秋, 张 斌

(中山大学 化学与化学工程学院 // 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 采用乳液共混法制得了炭黑/水溶性聚氨酯 (CB/WPU) 气敏导电复合材料。复合材料在饱和溶剂蒸汽中的最大响应随着溶剂的介电常数的增大而减小。在非极性饱和溶剂蒸汽中, 没有观察到负蒸汽系数 (NVC) 效应, 其最大电阻响应达到 106 倍以上; 而在极性饱和溶剂蒸汽中, 经过一段时间之后, 复合材料的电阻将接近于一个平衡值, 该平衡值的大小随着溶剂的介电常数的增加而减小, 溶剂本身的导电性是导致 CB/WPU 复合材料在极性饱和溶剂蒸汽中出现 NVC 效应的主要原因。而在非饱和蒸汽中, 复合材料在低压纯蒸汽条件下的最大响应高于在低压蒸汽和空气混合气氛条件下的最大响应, 复合材料在低压纯蒸汽下没有 NVC 效应; 然而在低压蒸汽和空气混合气氛中, 复合材料在极性和非极性溶剂蒸汽中均存在 NVC 效应, 这主要是由于复合材料吸收溶剂蒸汽后, 环境压力诱导聚氨酯链段结构松弛引起的。

**关键词:** 炭黑; 水溶性聚氨酯; 气敏性; 负蒸汽系数效应

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 06-0062-05

近年来, 炭黑 (CB) 聚合物导电复合材料的气敏特性受到大量科研工作者的注意<sup>[1-4]</sup>。CB 聚合物气敏导电复合材料能用于环保检测、化工场所溶剂蒸汽泄露、有毒气体的检测和“电子鼻”等领域, 因此有着广泛的应用前景<sup>[5]</sup>。CB 聚氨酯 (WPU) 导电复合材料在溶剂蒸汽中具有良好的电阻响应和重现性, 因此是一种很有应用前景的气敏导电复合材料<sup>[7]</sup>。当 CB 聚合物导电复合材料置于极性饱和溶剂蒸汽中时, 其电阻随时间的增加而下降的现象被称作负蒸汽系数效应 (NVC)<sup>[6]</sup>。对于 NVC 的产生, Tsubokawa<sup>[6]</sup> 和 Chen<sup>[7]</sup> 认为是由于极性溶剂进入聚合物基体后, 破坏了聚合物自身生成的氢键, 导致分散于聚合物基体中的炭黑间的距离减小, 从而出现 NVC 效应。然而这种观点与一些实验事实有矛盾的地方: 它不能解释纯聚合物在极性溶剂蒸汽中的 NVC 现象。本文通过乳液共混法制备了一种新的 CB/WPU 导电复合材料, 探讨了该复合材料在饱和蒸汽和非饱和蒸汽中的响应特性, 并初步分析了复合材料在溶剂蒸汽中出现 NVC 效应的原因。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

聚四氢呋喃 (PIMEG,  $M_r=2\ 000$ ) 由山西三

维化工提供; 炭黑 (牌号: Vulcan XC-72 比表面积:  $254\text{ m}^2/\text{g}$  DPB 值:  $1\ 740\text{ mL/kg}$  粒径:  $50\sim70\text{ nm}$ ) 由 Cabot 公司提供, 并在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥  $24\text{ h}$ ; 二月桂酸二丁基锡为化学纯试剂, 丁酮、三乙胺和乙二胺均为分析纯试剂, 都用  $0.4\text{ }\mu\text{m}$  分子筛脱水  $6\text{ d}$ ; 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥  $24\text{ h}$ ; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 由德国 Degussa 公司提供。

### 1.2 WPU 的合成

WPU 的合成路线如下<sup>[9]</sup>: 将  $10\text{ mmol}$  PIMEG 加入三口烧瓶中, 抽真空并加热到  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ h}$  后, 充入氮气, 并将体系冷却到  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 加入  $10\text{ mmol}$  DMPA, 搅拌均匀后加入  $30\text{ mmol}$  IPDI 反应  $3\text{ h}$  后冷却到室温, 然后加入  $10\text{ mmol}$  三乙胺, 搅拌  $30\text{ min}$  然后在高速搅拌条件下加入  $100\text{ mL}$  蒸馏水, 最后加入  $10\text{ mmol}$  乙二胺, 室温下慢速搅拌  $12\text{ h}$  就得到了实验所需的聚氨酯乳液 (WPU)。

### 1.3 电极制备

称取一定量的炭黑, 加入 WPU 乳液中, 超声震荡  $0.5\text{ h}$  然后再搅拌  $4.0\text{ h}$  制得的黑色液体涂于梳状电极片上<sup>[10]</sup>, 在室温下晾干, 然后再在室温条件下真空干燥, 就制得我们测试响应的复合材料电极。复合材料的逾渗值 (质量百分比) 低于

\* 收稿日期: 2006-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50133020); 广东省自然科学基金团队资助项目 (20003038)

作者简介: 赵斌 (1977 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 章明秋; E-mail: ecsmq@zsu.edu.cn

1.5%。气敏材料的响应定义为瞬时电阻与初始电阻的差值与初始电阻的比值  $((R_t - R_0) / R_0)$ ，当电阻达到最大时，此时的响应称为最大响应，在饱和蒸汽中，最大响应表示为  $R_{\max} / R_0$ ，在非饱和蒸汽中，最大响应表示为  $(R_{\max} - R_0) / R_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 CB W PU 复合材料在饱和蒸汽中的气敏响应特性

由图 1 可知，CB W PU 复合材料在正己烷和苯等非极性溶剂蒸汽中有着优秀的响应性能，其最大响应超过  $10^6$  倍；在丙酮、甲醇这类强极性溶剂中，其最大响应比较低，只有  $10^3 \sim 10^4$  倍。很明显，当复合材料在介电常数低的溶剂蒸汽中时，复合材料的最大响应越大，反之，当溶剂的介电常数越高，则复合材料在此溶剂蒸汽中的最大响应越小。这说明溶剂本身的导电性可能对复合材料的响应有影响。

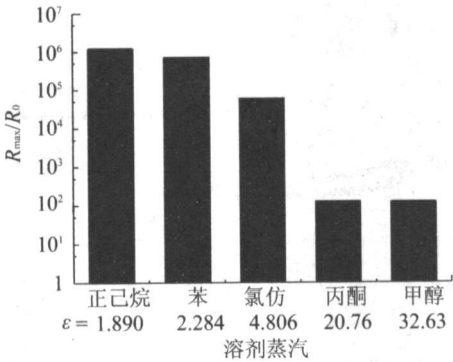


图 1 CB W PU 复合材料在溶剂蒸汽中的最大响应<sup>[8]</sup>

Fig.1 Maximal responsivity ofCB W PU composite to different solvent vapors  
 $\epsilon$  gives dielectric constant of the solvent  
35 °C, w (CB) = 4.0%

为了考察溶剂导电性对复合材料电阻影响的程度，测试了含不同质量百分含量的炭黑的复合材料在饱和苯蒸汽和丙酮蒸汽中的电阻变化情况，结果见图 2。从图中可以看出：含不同质量百分含量的炭黑的复合材料在非极性、低介电常数的饱和苯蒸汽中，无论复合材料中的炭黑质量百分含量是多少，也不管其初始电阻为多大，经过 600 s 后，其电阻都将超过了 2 000 MΩ（仪器测试的最大值，表示复合材料已经完全绝缘；由于电阻超过仪器量程，因此，如果复合材料电阻未低于 2 000 MΩ，则认为没有观测到 NVC 效应）；而复合材料在极性、高介电常数的丙酮蒸汽中，不管复合材料初始电阻是多大，放在溶剂中 600 s 之后，它的电阻也会变成一个相近的平衡值，此平衡值大约只有几百

kΩ。这说明溶剂蒸汽本身的导电性可能对复合材料的导电性有很大的影响。为了证明溶剂本身的导电性对响应的影响，测试了空白电极和含不同质量百分含量的炭黑复合材料在各种饱和蒸汽中的电阻变化，结果列于表 1。

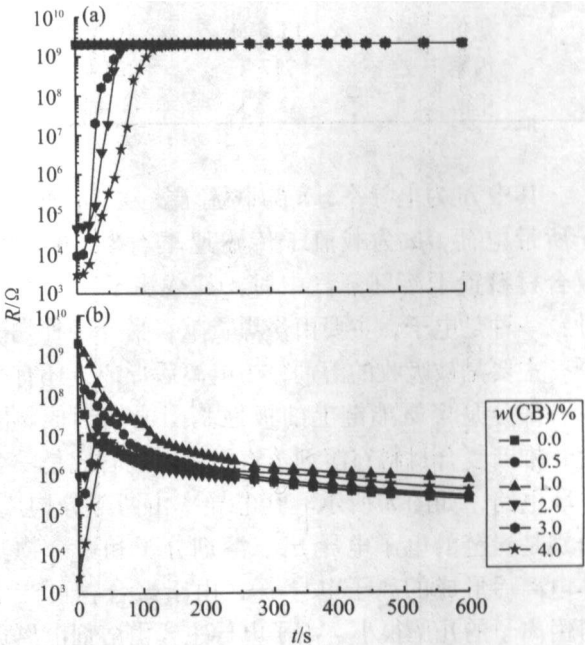


图 2 含不同质量百分含量的 CB 的 CB W PU 复合材料在 35 °C 的饱和苯 (a) 和丙酮 (b) 蒸汽中的电阻随时间变化曲线

Fig.2 Variation of the electrical resistances of the CB W PU composite with mass concentration of CB at 35 °C in saturated solvent vapor of benzene (a) and acetone (b)

综合图 1 和表 1，可以看出溶剂的导电性取决于溶剂本身的介电常数，其介电常数越高，溶剂的导电性越强，电阻越低。从表 1 中可以明显看出，当复合材料在强极性、高介电常数的饱和溶剂蒸汽中，不管复合材料初始电阻是多大，放在溶剂中 600 s 之后，它的电阻都会变成一个相近的平衡值，并且此平衡值随着溶剂本身的介电常数的增大而减小，如在介电常数最大的甲醇蒸汽 ( $\epsilon = 32.630$ ) 中，其平衡电阻大约为几十 kΩ，而在介电常数较小的氯仿蒸汽 ( $\epsilon = 4.806$ ) 中，其平衡电阻大约为几十 MΩ。通过对比饱和溶剂蒸汽的平衡电阻和纯聚合物、复合材料在饱和溶剂蒸汽中的平衡电阻，不难发现，三者非常接近，这证明了溶剂的导电性对复合材料在极性饱和溶剂蒸汽中的 NVC 现象起了决定性作用。

众所周知，材料的导电率可由公式 (1)<sup>[11]</sup> 表示：

$$\sigma = \sum nq\mu \tag{1}$$

表 1 空白电极与含不同百分比的炭黑的复合材料电极在置入溶剂蒸汽 600 s 后的电阻值

Tab. 1 The electrical resistance of the blank electrode and CB WPU composites after being exposed to solvent vapors for 600 s  $\Omega$

| 蒸汽  | 空白电极   | 炭黑电极, $w(\text{CB})/\%$ |         |       |        |        |        |
|-----|--------|-------------------------|---------|-------|--------|--------|--------|
|     |        | 0                       | 0.5     | 1     | 2      | 3      | 4      |
| 正己烷 | 绝缘     | 绝缘                      | 绝缘      | 绝缘    | 绝缘     | 绝缘     | 绝缘     |
| 苯   | 绝缘     | 绝缘                      | 绝缘      | 绝缘    | 绝缘     | 绝缘     | 绝缘     |
| 氯仿  | 13.5 M | 16 M                    | 29 M    | 40 M  | 33 M   | 21 M   | 29 M   |
| 丙酮  | 217 k  | 224 k                   | 281 k   | 710 k | 241 k  | 259 k  | 394 k  |
| 甲醇  | 32.5 k | 43.4 k                  | 138.2 k | 150 k | 94.1 k | 68.9 k | 91.9 k |

其中  $\sigma$  为电导率,  $n$  为载流子密度,  $q$  为载流子所带电荷,  $\mu$  为载流子传输速率。当 CB WPU 复合材料置于溶剂蒸汽中时, 其载流子主要有两种: 一种是电子, 主要由炭黑贡献; 另外一种离子, 主要是被吸收的溶剂分子电离后形成, 还有一部分是聚氨酯链上的极性基团电离形成。因此, 推断复合材料在溶剂蒸汽中可以被看成是一个并联电路, 如图 3 所示。其电导率由两部分构成: 分别是炭链的电子电导  $\sigma_e$ 、溶剂分子和聚合物基体电离后形成的离子电导  $\sigma_i$ 。由于聚合物可产生自由离子的几率很小, 离子电导主要由溶剂电离贡献。在非极性溶剂 (介电常数低) 中, 溶剂分子很难电离, 所以  $\sigma_i$  很小, 复合材料的电导率就相当于炭链导电网络的电导率, 即复合材料的电阻就相当于炭链导电网络的电阻。而在极性溶剂中, 如果溶剂能够溶胀聚合物基体, 则复合材料的电导率就等于  $\sigma_i + \sigma_e$ 。当炭链完全被打断, 则最后的电导率就等于  $\sigma_i$ , 即电阻基本上等于溶剂分子在复合材料中的电阻, 所以导致复合材料在极性的饱和有机蒸汽中的电阻先增加, 后减小, 出现 NVC 效应。这说明溶剂的导电性是导致复合材料在饱和蒸汽中的 NVC 效应的主要原因。

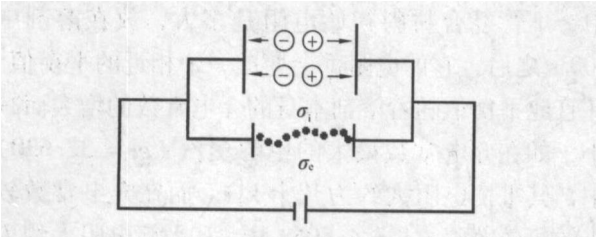


图 3 CB WPU 复合材料在溶剂蒸汽中的导电理论模型

Fig. 3 Imaginative conductive model of CB WPU composites in solvent vapors at 35 °C with  $w(\text{CB}) = 4.0\%$

以复合材料在饱和氯仿中电阻变化曲线为例 (图 4), 复合材料的电阻放入溶剂蒸汽之前等于炭链的电阻, 随着溶剂蒸汽被吸收, 聚氨酯基体溶胀, 炭链的电阻上升, 同时, 溶剂的电阻下降, 当炭链的电阻与溶剂的电阻相近的时候, 复合材料的

电阻相当于两者的并联电路, 所以出现最大值后开始下降, 当炭链的电阻远超过溶剂的电阻后, 复合材料的电阻近似地等于溶剂的电阻。在解吸过程, 复合材料的电阻在解吸刚开始的时候等于溶剂的电阻, 溶剂挥发, 电阻出现上升, 到一定程度后, 复合材料的电阻相当于两者的并联电路, 出现最大值后, 电阻下降, 最后完全变为炭链的电阻。由此可见, 溶剂导电性可以较好地解释复合材料在极性饱和溶剂蒸汽中 NVC 效应。

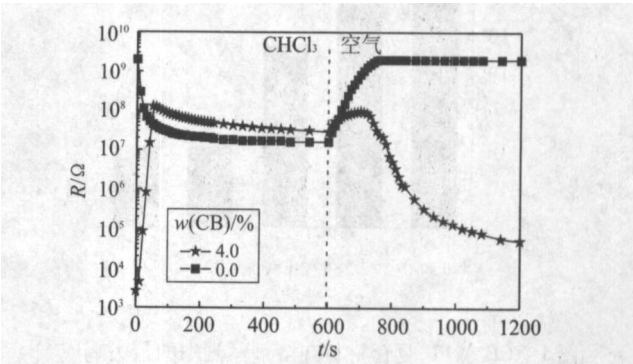


图 4 CB WPU 复合材料在 35 °C 的饱和氯仿蒸汽中的电阻随时间变化的曲线

Fig. 4 Variation of the electrical resistance of the CB WPU composites with time in saturated chloroform vapor at 35 °C

2.2 CB WPU 复合材料在非饱和蒸汽中的气敏响应特性

从图 5 可以看出, 在  $p/p_0 = 0.50$  的蒸汽压力下, 复合材料在低压纯溶剂蒸汽条件下的电阻响应明显大于在低压蒸汽和空气混合气氛条件下的响应, 这是因为环境的压力越大, 聚合物基体吸收溶剂蒸汽后溶胀的难度增大, 从而使得溶胀程度减小, 因此, 复合材料在没有惰性气氛条件下的响应要大于有惰性气氛条件下的响应。同时, 在低压蒸汽和空气混合气氛中, 复合材料不但在极性的丙酮蒸汽中存在 NVC 现象, 而且在非极性的正己烷蒸汽中也出现了 NVC 现象, 这说明溶剂的导电性并不是复合材料在溶剂蒸汽中出现 NVC 现象的唯一原因。在低压蒸汽和空气混合气氛条件下, 复

合材料在溶剂蒸汽中的响应出现的 NVC 现象可能是由于外压诱导的聚氨酯链段松弛引起的。复合材料吸收溶剂蒸汽时,基体发生溶胀,从而推动炭黑粒子位置变化,偏离了原来的平衡位置,原来连通的导电网络遭到破坏,从而使得材料电阻增大,当复合材料对溶剂蒸汽的吸附与解吸接近平衡的时候,聚氨酯基体体积不再增加,此时,由于外压导致聚氨酯链段发生结构松弛<sup>[12]</sup>,聚氨酯链段会发生相应的弹性形变,直到达到新的力学平衡,从而使得炭黑粒子也有不同程度的回复到平衡位置附近的现象,因此,复合材料的电阻增大到最大值之后出现下降的现象。在低压纯蒸汽中,由于只有蒸汽的存在,外压不是很大,因此,聚氨酯链段难以出现压力诱导的链段松弛,故复合材料在蒸汽中的响应基本上没有 NVC 现象。既然复合材料在非饱和蒸汽中的 NVC 是由于压力诱导的聚合物基体链段松弛引起的,那么,如果链段的运动受到限制的话,则 NVC 现象应该会降低,这个推论得到了一些实验事实的验证,聚合物基体一定程度的交联将减小复合材料的 NVC 效应<sup>[12-13]</sup>。

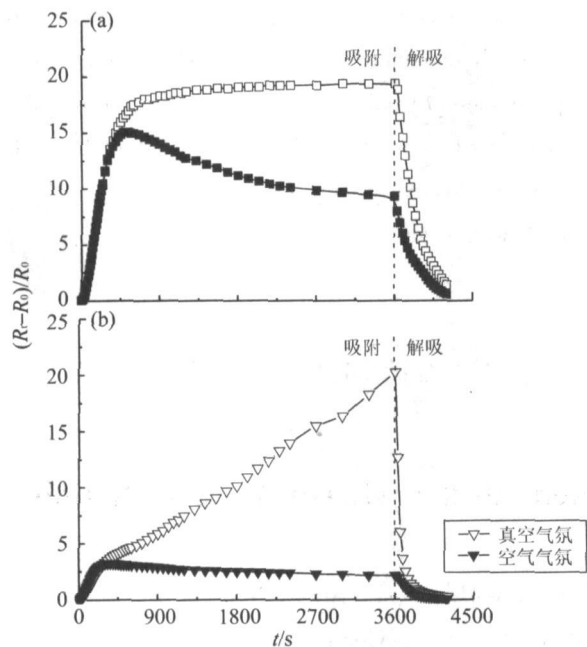


图 5 CB/WPU 复合材料在真空气氛和空气气氛中的正己烷 (a) 和丙酮 (b) 蒸汽的响应

Fig. 5 Variation of the responses of CB/WPU composites with time in vacuum and air against vapors of hexane (a) and acetone (b)  
 $p/p_0 = 0.5$   $35^\circ\text{C}$   $w(\text{CB}) = 4.0\%$

### 3 结 论

CB/WPU 复合材料对溶剂蒸汽有着良好的响应,在非极性饱和溶剂蒸汽中的最大电阻响应达到

$10^6$  倍以上,而在极性饱和溶剂蒸汽中的最大响应也达到了  $10^3 \sim 10^4$  倍, CB/WPU 复合材料在饱和蒸汽中的最大响应随着溶剂的介电常数的增大而减小; CB/WPU 复合材料在低压纯蒸汽条件下的最大响应高于在低压蒸汽和空气混合气氛条件下的最大响应。其复合材料在极性、介电常数高的溶剂饱和蒸汽中出现的 NVC 效应主要是由于溶剂蒸汽本身的导电性引起的,而在非饱和溶剂蒸汽中的 NVC 主要是由于压力诱导的链段松弛引起的。

### 参考文献:

- [1] ALBERT K J, LEWIS N S, SCHAUER C L, et al. Cross reactive chemical sensor arrays[J]. Chem Rev 2000 100: 2595-2626
- [2] NARKISM, SRIVASTAVA S, TCHOUDAKOV R, et al. Sensors for liquids based on conductive immiscible polymer blends[J]. Synth Met 2000 113: 29-34
- [3] ZEEF, JUDY JW. Micromachined polymer based chemical gas sensor array[J]. Sens Actuat B Chem 2001 72: 120-128
- [4] TSUBOKAWA N, NABA J, ARAIK. Responsiveness of electric resistance of polymer grafted carbon black /aluminum gel composite against solvent vapor and solute in solution[J]. Polym Bull 2000 44: 317-324
- [5] 董先明, 符若文, 章明秋, 等. 炭黑-聚合物气敏导电复合材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004 20: 14
- [6] CHEN SG, HU JW, ZHANG M Q, et al. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites[J]. Carbon 2004 42: 645-651
- [7] TSUBOKAWA N, OGASAWARA T, INABA J, et al. Carbon black/aluminum gel composite preparation by sol-gel process in the presence of polymer grafted carbon black and its electric properties[J]. J Polym Sci Polym Chem 1999 37: 3591-3597
- [8] 姚允斌. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1985: 213-222
- [9] HU JW, LIM W, ZHANG M Q, et al. Preparation of binary conductive polymer composites with very low percolation threshold by latex[J]. Macromol Rapid Commun 2003 24: 889-893
- [10] TSUBOKAWA N, SHIRAI Y, OKAZAKI M, et al. A novel gas sensor from crystalline polymer grafted carbon black: responsibility of electric resistance of composite from crystalline polymer grafted carbon black against solvent vapor[J]. Polym Bull 1999 42: 425-431
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 2版. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 393-400
- [12] CHEN SG, HU JW, ZHANG M Q, et al. Time de-

pendent percolation of carbon black filled polymer composites in response to solvent vapor[J]. J Mater Sci 2005 40 2065 – 2068

[13] CHEN J H, WATA H, TSUBOKAWA N. Novel vapor

sensor from polymer grafted carbon black: effects of heat treatment and gamma ray radiation treatment on the response of sensor material in cyclohexane vapor[J]. Polymer 2002 43 2201 – 2206

## Sensing Characteristics of Carbon Black Waterborne Polyurethane Composites in Organic Solvent Vapors

ZHAO Bin, FU Ruowen, ZHANG Ming-qiu, ZHANG Bin

(School of Chemistry and Chemical Engineering // Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, SUN Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** Conducting composites from waterborne polyurethane (WPU) and carbon black (CB) were prepared by latex blending. When the composites were exposed to saturated vapor, maximal responsivity of the composites decreased with increasing dielectric constant of solvent. In addition, the maximal responsivity of the composites against non-polar saturated vapors were higher than  $10^6$ , and the negative vapor coefficient (NVC) phenomenon was not observed. When the composites were exposed to polar saturated solvent vapor for a period of time, the electrical resistance approached to an equilibrium value that decreased with a rise in the dielectric constant of the solvent. It is believed that NVC phenomena in polar saturated vapor mainly result from the conductivity of solvent. When the composites were exposed to unsaturated solvent vapor, the maximal responsivity in low pressure pure vapor was higher than that in the mixture of low pressure vapor and air. No NVC phenomenon was observed when the composites were exposed to low pressure pure vapor. Meanwhile, NVC phenomenon would appear as exposing to the mixture of low pressure vapor and air, both for polar vapor and non-polar vapor. The NVC phenomena of the CB/WPU composites in unsaturated solvent vapors may be due to the relaxation of the matrix segments.

**Key words** carbon black; waterborne polyurethane; sensitivity; negative vapor coefficient

(上接第 61 页)

## One-step Synthesis of 2-Benzimidazolylalkene under Microwave Irradiation

PAN Wen-bing, SONG Jiguo, CHEN Yong, YU Weijie, WAN Yiqian, SONG Huacan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, SUN Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** Eight kinds of 2-benzimidazolylalkylene derivatives in polyphosphoric acid (PPA) have been synthesized by multi-power bands microwave irradiation technique, starting from corresponding cinnamic acid compounds and they were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and MS respectively. The reaction time was decreased to 6 ~ 10 minutes which is more shorter than that of traditional method. The yields were from 47% ~ 94% and the purification of the product was simple. This work could offer a new method for the synthesis of 2-benzimidazolylalkylene derivatives.

**Key words** microwave irradiation; 2-benzimidazolylalkylene derivatives; synthesis